

FLEXIBLE BOARD

Patent number: JP2000188445

Publication date: 2000-07-04

Inventor: TAKAHASHI SATOSHI; NAMIKI HIDEJI

Applicant: SONY CHEMICALS

Classification:

- **international:** H05K1/02; B32B15/08; B32B15/088; H05K1/03;
H05K1/02; B32B15/08; H05K1/03; (IPC1-7): H05K1/02;
B32B15/08; H05K1/03

- **european:** H05K1/03C2E; H05K1/03C4B

Application number: JP19980363536 19981221

Priority number(s): JP19980363536 19981221

Also published as:

EP1014766 (A2)

US6346298 (B1)

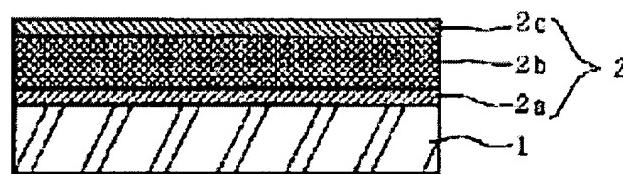
EP1014766 (A3)

CN1159151C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000188445

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate or minimize generation of curling even after a metallic foil is subjected to patterning and make a metallic foil side project even if slight curling is generated even after imidation heating treatment when a laminated polyimide resin layer of a three-layer structure is formed on a metallic foil as an insulation layer. **SOLUTION:** A laminated polyimide resin layer 2 of a three-layer structure consisting of a first polyimide resin layer 2a, a second polyimide resin layer 2b and a third polyimide resin layer 2c is formed on a metallic foil 1. When a thermal linear expansion coefficient of the first polyimide resin layer 2a at the metallic foil side 1 is k1, a thermal linear expansion coefficient of the second polyimide resin layer 2b is k2 and a thermal linear expansion coefficient of the third polyimide resin layer 2c is k3, an expression of $k1 > k3 > k2$ is satisfied.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-188445

(P2000-188445A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51)Int.Cl.*

H 05 K 1/02
B 32 B 15/08

H 05 K 1/03

識別記号

610

F I

H 05 K 1/02
B 32 B 15/08

H 05 K 1/03

テーマコード*(参考)

B 4 F 1 0 0
J 5 E 3 3 8
R

610N

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全11頁)

(21)出願番号

特願平10-363536

(22)出願日

平成10年12月21日(1998.12.21)

(71)出願人 000108410

ソニーケミカル株式会社

東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

(72)発明者 高橋 敏

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

(72)発明者 波木 秀次

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

(74)代理人 100095588

弁理士 田治米 登 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フレキシブル基板

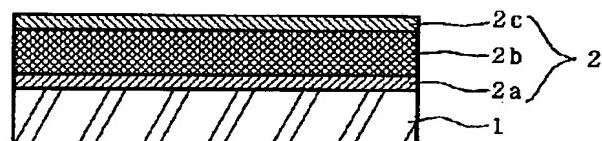
(57)【要約】

【課題】 金属箔上に絶縁層として3層構造の積層ポリイミド系樹脂層が形成されたフレキシブル基板において、イミド化加熱処理後においても、金属箔のパターニング後においてもカールの発生をなくしもしくは僅かとし、仮に僅かにカールが発生した場合でも金属箔側が凸となるようにする。

【解決手段】 金属箔1上に、第1ポリイミド系樹脂層2a、第2ポリイミド系樹脂層2b及び第3ポリイミド系樹脂層2cからなる3層構造の積層ポリイミド系樹脂層2が形成されたフレキシブル基板において、金属箔側1の第1ポリイミド系樹脂層2aの熱線膨張係数をk₁、第2ポリイミド系樹脂層2bの熱線膨張係数をk₂及び第3ポリイミド系樹脂層2cの熱線膨張係数をk₃とした場合に、以下の式

【数1】 k₁ > k₃ > k₂

を満足させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属箔上に、第1ポリイミド系樹脂層、第2ポリイミド系樹脂層及び第3ポリイミド系樹脂層からなる3層構造の積層ポリイミド系樹脂層が形成されたフレキシブル基板であって、金属箔側の第1ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数を k_1 、第2ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数を k_2 及び第3ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数を k_3 とした場合に、以下の式

$$[数1] k_1 > k_3 > k_2$$

を満足するフレキシブル基板。

【請求項2】 第1ポリイミド系樹脂層と第3ポリイミド系樹脂層との間の熱線膨張係数の差($k_1 - k_3$)が、 $+5 \times 10^{-6} / K$ 以内である請求項1記載のフレキシブル基板。

【請求項3】 第2ポリイミド系樹脂層と金属箔との間の熱線膨張係数の差が、 $\pm 5 \times 10^{-6} / K$ 以内である請求項1又は2記載のフレキシブル基板。

【請求項4】 第1ポリイミド系樹脂層の厚みを t_1 とし、第3ポリイミド系樹脂層の厚みを t_3 としたときに、 t_1 / t_3 の比が $1.0 \sim 2.0$ である請求項1～3のいずれかに記載のフレキシブル基板。

【請求項5】 積層ポリイミド系樹脂層全体の熱線膨張係数が $(10 \sim 30) \times 10^{-6} / K$ である請求項1～4のいずれかに記載のフレキシブル基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属箔上に3層構造のポリイミド絶縁層が形成されたフレキシブル基板に関する。

【0002】

【従来の技術】代表的な片面フレキシブル基板として*

*は、銅箔に単層のポリイミドフィルム(絶縁層)を接着剤(例えば、エポキシ系接着剤やウレタン系接着剤)で熱圧着処理により貼着したものが広く使用されている。

【0003】しかしながら、銅箔とポリイミドフィルムとは熱線膨張係数の点で同一ではないため、熱圧着処理後に片面フレキシブル基板を冷却するとカールやねじれ、反り等が生ずる場合がある。

【0004】そこで、3層構造の積層ポリイミド絶縁層を設けることにより、カールの発生を抑制することを意

10 図したフレキシブルプリント基板(銅張品)が提案されている(特許第2746555号公報)。このフレキシブルプリント基板は、導体としての銅箔上に、銅箔側から塗工法により形成された熱線膨張係数 $20 \times 10^{-6} / K$ 以上の第1ポリイミド系樹脂層、その上に同じく塗工法により形成された熱線膨張係数 $20 \times 10^{-6} / K$ 未満の第2ポリイミド系樹脂層及びその上に更に塗工法により形成された熱線膨張係数 $20 \times 10^{-6} / K$ 以上の第3ポリイミド系樹脂層からなる3層構造の積層ポリイミド系樹脂層を有する。ここで、第1ポリイミド系樹脂層

20 (熱線膨張係数: k_1)、第2ポリイミド系樹脂層(熱線膨張係数: k_2)及び第3ポリイミド系樹脂層(熱線膨張係数: k_3)の間の熱線膨張係数の具体的な関係は、以下の表1に示すように、 $k_3 \geq k_1 > k_2$ という関係となっている(特許第2746555号公報、実施例8～12及び表2参照)。また、導体エッティング後の積層フィルム(実質的に3層構造の積層ポリイミド系樹脂フィルムに相当)の熱線膨張係数(k_0)は、 $9 \sim 11 \times 10^{-6} / K$ となっている。

【0005】

【表1】

30

銅張品 実施例	熱線膨張係数($\times 10^{-6} / K$)			積層フィルム (導体エッティング後)
	各ポリイミド系樹脂層 第1	第2	第3	
8	5.5	1.3	5.5	1.1
9	5.5	1.3	7.3	1.1
10	5.5	1.3	6.0	1.1
11	5.5	1.3	7.0	1.1
12	5.5	1.0	5.5	9

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特許第2746555号公報に記載されたフレキシブルプリント基板においては、電解銅箔(熱線膨張係数(ポリイミド化加熱処理後):約 $19 \times 10^{-6} / K$)と積層ポリイミド系樹脂層(熱線膨張係数:約 $9 \sim 11 \times 10^{-6} / K$)との間の熱線膨張係数の差($8 \sim 11 \times 10^{-6} / K$)が大きいために、イミド化加熱処理後にフレキシブルプリント基板を室温まで冷却して収縮させると、銅箔

50 のエッティング処置後に基板に大きなカールやねじれ、反りが発生する。また、銅箔の熱線膨張係数の方が積層ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数よりも大きいために、積層ポリイミド系樹脂層側に凸となるように収縮してカールしてしまう。更に、第3ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数が、第1ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数の同等以上であるので、回路パターン形成処理後に回路パターン上にカバーレイを積層することを考慮すると銅箔側を凸とするカールが存在している方が好ましいにも関わ

らず、積層ポリイミド系樹脂層全体のカールを銅箔側に凸とすることができない。

【0007】このようにフレキシブルプリント基板の積層ポリイミド系樹脂層側が凸となるようにカールした場合、銅箔のパターニングをするために銅箔側を上にしてバキュームチャックすることが困難になり、しかもライン上で搬送するときに基板の端部がめくれ上がり、搬送中に搬送装置等に引っかかって損傷を受け易いという問題がある。

【0008】本発明は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、金属箔上に絶縁層として3層構造の積層ポリイミド系樹脂層が形成されたフレキシブル基板において、イミド化加熱処理後においても、金属箔のパターニング後においてもカールの発生がないかもしくは僅かであり、仮に僅かにカールが発生した場合でも金属箔側が凸となるようにカールするフレキシブル基板を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、3層構造の積層ポリイミド系樹脂層を構成する各ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数を、金属箔側のポリイミド系樹脂層、金属箔の反対側のポリイミド系樹脂層、それらの挟まれたポリイミド系樹脂層の順に小さくなるように設定することにより、上述の目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】即ち、本発明は、金属箔上に、第1ポリイミド系樹脂層、第2ポリイミド系樹脂層及び第3ポリイミド系樹脂層からなる3層構造の積層ポリイミド系樹脂層が形成されたフレキシブル基板であって、金属箔側の第1ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数を k_1 、第2ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数を k_2 及び第3ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数を k_3 とした場合に、以下の式

【0011】

【数2】 $k_1 > k_2 > k_3$

を満足するフレキシブル基板を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明のフレキシブル基板は、図1に示すように、金属箔1上に、金属箔側から第1ポリイミド系樹脂層2a、第2ポリイミド系樹脂層2b及び第3ポリイミド系樹脂層2cの3層構造を有する積層ポリイミド系樹脂層2が設けられた構造を有する。

【0014】本発明においては、金属箔側の第1ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数を k_1 、第2ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数を k_2 及び第3ポリイミド系樹脂層の熱線膨張係数を k_3 とした場合に、以下の式

【0015】

【数3】 $k_1 > k_2 > k_3$

を満足する。この式を満足しない場合には、イミド化加

熱処理後もしくは金属箔のパターニング後に、大きなカールが発生し、発生したカールも金属箔側が凸とならぬことがある。この点を踏まえて、以下に第1ポリイミド系樹脂層、第2ポリイミド系樹脂層、第3ポリイミド系樹脂層について詳細に説明する。

【0016】積層ポリイミド系樹脂層2において、金属箔1に接する第1ポリイミド系樹脂層2aの重要な機能は、積層ポリイミド系樹脂層2を金属箔1に接着させることである。一般に、スルホン基等の極性官能基を導入

することにより熱線膨張係数を増大させた樹脂の方がそれよりも相対的に熱線膨張係数の低い樹脂に比べ、耐熱性は劣るが、金属箔に対する接着性が良好である。従って、本発明においては、積層ポリイミド系樹脂層2全体の耐熱性を確保しつつ金属箔1との接着性を確保するために、第1ポリイミド系樹脂層2aの熱線膨張係数 k_1 を、第2ポリイミド系樹脂層2bの熱線膨張係数 k_2 よりも大きく設定する。

【0017】第1ポリイミド系樹脂層2aの具体的な熱線膨張係数 k_1 は、好ましくは $20 \times 10^{-6} / K$ 以上、より好ましくは $25 \sim 50 \times 10^{-6} / K$ に設定する。第1ポリイミド系樹脂層2aの熱線膨張係数 k_1 の調整は、後述するその原料成分の種類や配合量を調整することにより行うことができる。

【0018】以上のような第1ポリイミド系樹脂層2aは、酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミック酸類（特開昭60-157286号公報、特開昭60-243120号公報、特開昭63-239998号公報、特開平1-245586号公報、特開平3-123093号公報、特開平5-139027号公報参照）、過剰な酸二無水物とジアミンとから合成した末端が酸二無水物であるポリアミック酸プレポリマーとジイソシアネート化合物とから得られる一部イミド化したポリイミドアミック酸（ポリアミド樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社発行 536頁、1988年参照）、フリーのカルボン酸基を有する酸無水物（トリカルボン酸無水物）とジアミンとジイソシアネート化合物とから得られるポリアミドイミド樹脂（実用プラスチック辞典、485頁

（株）産業調査会編 1993年；特開昭49-98897号公報；特開昭57-14622号公報参照）、可溶性ポリイミド樹脂（特開昭63-199239号公報参照）等のワニスを成膜し、必要に応じてイミド化したものを使用することができる。中でも、金属箔1の腐食を防止するために、酸性度の低いポリイミド系樹脂層を使用することが好ましいので、低酸度ポリアミック酸のイミド化膜、酸性基を持たない可溶性ポリイミド膜やポリアミドイミド膜を好ましく使用することができる。特に、イミド化加熱処理等の高温処理時に発生するフレキシブル基板のストレスを緩和することができる点から、高融点の熱可塑性樹脂であるポリアミドイミド樹脂を使用することが好ましい。

【0019】ここで、第1ポリイミド系樹脂層2aを構成する原料である酸二無水物の例としては、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3, 4, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3, 4, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、3, 4, 3', 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)、3, 4, 3', 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物(DEDA)が好ましく挙げられる。

【0020】トリカルボン酸無水物の例としては、トリメリット酸無水物、3, 3', 4-ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、2, 3, 4' - ジフェニルトリカルボン酸無水物等が好ましく挙げられる。

【0021】また、ジアミンの例としては、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル(DPE)、パラフェニレンジアミン(p-PDA)、オルトフェニレンジアミン(o-PDA)、メタフェニレンジアミン(m-PDA)、2, 4-ジアミノトルエン(TDA)、3, 3' - ジメチル-4, 4' - ジアミノビフェニル(DMDBP)、4, 4' - ジアミノベンズアニリド(DAB-A)、4, 4' - ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン(BAPS)が好ましく挙げられる。

【0022】ジイソシアネート化合物としては、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 - トリアレンジイソシアネート、トリジンイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が好ましく挙げられる。

【0023】第2ポリイミド系樹脂層2bは、積層ポリイミド系樹脂層2全体の耐熱性を確保すると共に、金属箔1の熱線膨張率k₁に近づける機能を有する。従って、第2ポリイミド系樹脂層2bの熱線膨張率k₂と金属箔1の熱線膨張係数k₃との差を、好ましくは±5×10⁻⁶/K以内、より好ましくは±3×10⁻⁶/K以内に調整する。これにより、通常の熱履歴(常温保存、はんだディップ処理等)の内容によらず、フレキシブル基板のカールの発生を抑制することができる。

【0024】なお、第2ポリイミド系樹脂層2bの具体的な熱線膨張係数k₂は、フレキシブル基板に一般的に用いられている金属箔1のイミド化加熱処理後の熱線膨張係数k₄が以下の表2に示される数値である点に鑑みて、好ましくは(10~25)×10⁻⁶/K、より好ましくは(17~23)×10⁻⁶/Kである。第2ポリイミド系樹脂層2bの熱線膨張係数k₂の調整は、第1ポリイミド系樹脂層2aの場合と同様に、その原料成分の種類や配合量を調整することにより行うことができる。

【0025】

【表2】

材質	文献値	実測値
銅箔	16~20	18~19
SUS304箔	16~17	17~18
SUS430箔	10~11	-
アルミニウム箔	22~25	22~23
ベリリウム銅箔	17~18	-
リン青銅箔	17~18	-

【0026】以上の特性の第2ポリイミド系樹脂層2bは、第1ポリイミド系樹脂層2aと同様に、ポリアミック酸類、ポリイミドアミック酸類、ポリアミドイミド酸、可溶性イミド樹脂等のワニスを成膜し、必要に応じてイミド化したものを使用することができる。

【0027】第3ポリイミド系樹脂層2cは、金属箔1のパターニングの際に、金属箔1が大きく取り除かれて積層ポリイミド系樹脂層2の両面が露出した場合に、ポリイミド系樹脂層2自体のカールを抑制するために、第1のポリイミド系樹脂層2aに拮抗する熱線膨張係数を示す層として第2のポリイミド系樹脂層2bの片面に設けられるものである。従って、本発明において、第3ポリイミド系樹脂層2cの熱線膨張係数k₃は、第2ポリイミド系樹脂層2bの熱線膨張係数k₂よりも大きい。

但し、フレキシブル基板のカールが実質的ない場合もしくは金属箔1側に凸となるように僅かにカールしている場合、金属箔とポリイミド層との密着が高くなるほど金属箔のポリイミド層との接着面には収縮する力が作用するので、ポリイミド層への密着を向上させる金属箔の表面粗度は、金属箔をカールさせる方向、即ち、第1ポリイミド系樹脂層2aを金属箔1側に凸となるように働く。これを打ち消すために第3ポリイミド系樹脂層3cの熱線膨張係数k₃を第1ポリイミド系樹脂層2aの熱線膨張係数k₁よりも小さくする必要がある。具体的には、第1ポリイミド系樹脂層2aの熱線膨張係数k₁と第3ポリイミド系樹脂層2cの熱線膨張係数k₃の差

(k₁ - k₃) が +5×10⁻⁶/K以内、好ましくは +3×10⁻⁶/K以内であることが好ましい。

【0028】以上の第1ポリイミド系樹脂層2a、第2ポリイミド系樹脂層2b及び第3ポリイミド系樹脂層2cからなる積層ポリイミド系樹脂層2全体の熱線膨張係数k₀は、好ましくは(10~30)×10⁻⁶/K、より好ましくは(17~28)×10⁻⁶/Kであるが、カールを抑制し且つ仮に僅かにカールした場合でも金属箔1側に凸となるようにするために、金属箔1の熱線膨張係数k₁よりも大きくする。この場合、それらの差(k₁ - k₀)が好ましくは0~+7×10⁻⁶/K、より好ましくは0~+5×10⁻⁶/K以内になるようにする。

【0029】第1ポリイミド系樹脂層2a、第2ポリイミド系樹脂層2b及び第3ポリイミド系樹脂層2cの層

厚に関し、第2ポリイミド系樹脂層2bの厚み t_2 は、第1ポリイミド系樹脂層2aの厚み t_1 及び第3ポリイミド系樹脂層2cの厚み t_3 よりも厚いことが好ましい。

【0030】具体的には、第2ポリイミド系樹脂層2bの厚み t_2 は、薄すぎると積層ポリイミド系樹脂層全体の機械的強度が弱くなり、厚すぎると積層ポリイミド系樹脂層自体が硬くなり、所定の大きさのロール巻きができなくなるので、好ましくは5~100μm、より好ましくは10~50μmとする。

【0031】また、第1ポリイミド系樹脂層2aの厚み t_1 と第3ポリイミド系樹脂層2cの厚み t_3 は、薄すぎると成膜しにくくなり、厚すぎると第2ポリイミド系樹脂層2bの熱線膨張係数 k_2 に依存させている積層ポリイミド系樹脂層2全体の熱線膨張係数 k_0 と金属箔1の熱線膨張係数 k_1 との差が大きくなる可能性があるので、好ましくは1~10μm、より好ましくは2~5μmとする。

【0032】ここで、第1ポリイミド系樹脂層2aの厚み t_1 及び第3ポリイミド系樹脂層2cの厚み t_3 の比(t_1/t_3)の比を、好ましくは0.5~2.0、より好ましくは1.0~2.0とすることが好ましい。この範囲であればフレキシブル基板のカールをより有効に防止することができる。

【0033】なお、第1ポリイミド系樹脂層2a、第2ポリイミド系樹脂層2b、第3ポリイミド系樹脂層2cには、必要に応じてそれぞれポリスルホン等の他の耐熱性樹脂、エポキシ接着剤等の接着剤、トリアゾール類やイミダゾール類等の防錆剤などを含有させることができる。

【0034】金属箔1としては、既に表2に示したように、銅箔、SUS304箔、SUS430箔、アルミニウム箔、ベリリウム銅箔、リン青銅箔等を使用することができる。積層ポリイミド系樹脂層2との密着性を高めるために、金属箔1の表面にマット処理、Ni/Znメッキ処理、酸化処理等を施してもよい。また、アルミニウムアルコート処理、アルミニウムキレート処理、シランカップリング剤処理、イミダゾール処理等の化学処理を施すこともできる。

【0035】本発明のフレキシブル基板の製造例を、各ポリイミド系樹脂層をポリアミック酸から形成した場合を例に取り図2を参照しながら説明する。

【0036】まず、金属箔21上に、第1ポリイミド系樹脂層形成用ポリアミック酸ワニスをコンマコーティー、ナイフコーティー、ロールコーティー、リップコーティー、グラビアコーティー、ダイコーティー等により塗工し、残存揮発分(溶剤、縮合により生ずる水など)含有量が20~30重量%の範囲内に収まるように且つ発泡が生じないように連続乾燥炉(アーチ型炉やフローティング炉等)で乾燥してポリイミド前駆体膜22aを作製する(図2)

(a))。ここで、揮発分含有量が20重量%未満であると、第1ポリイミド系樹脂層と第2ポリイミド系樹脂層との密着性が不十分になるおそれがあり、30重量%を超えると第1ポリイミド系樹脂層と第2ポリイミド系樹脂層との間の密着強度や収縮率が安定化しない。

【0037】なお、本明細書において、残存揮発分含有量は、ポリイミド前駆体膜中の全揮発成分の重量百分率(重量%)を意味する。

【0038】また、ワニス調製時に使用する溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、キシレン、トルエン、エチレングリコールモノエチルエーテル等を挙げることができる。

【0039】次に、第1ポリイミド前駆体膜22a上に、第2ポリイミド系樹脂層形成用ポリアミック酸ワニスを同様に塗工し、残存揮発分含有量が30~50重量%の範囲内に収まるように乾燥して、第2ポリイミド前駆体膜22bを作製する(図2(b))。ここで、残存揮発分含有量が30重量%未満であると、第1ポリイミド系樹脂層と第2ポリイミド系樹脂層との密着性が不十分になるおそれがあり、50重量%を超えるとイミド化に際して発泡が生ずるので好ましくない。

【0040】次に、第2ポリイミド前駆体膜22b上に、第3ポリイミド系樹脂層形成用ポリアミック酸ワニスを同様に塗工し、残存揮発分含有量が30~50重量%の範囲内に収まるように乾燥して、第3ポリイミド前駆体膜22cを作製する。これにより、3層構造の積層ポリイミド前駆体膜22が得られる(図2(c))。

【0041】次に、積層ポリイミド前駆体膜22をイミド化する。ここで、イミド化は、残存揮発分含有量を好ましくは7~10%でイミド化率(赤外線吸収スペクトル分析(表面反射法(ATR法))により、イミド基の吸収波長1780cm⁻¹の吸光量と同試料を100%イミド化した時の吸光量に対する百分率から算出した値)を50%以下となるように210~250℃、好ましくは230~240℃の温度の連続炉での加熱処理により行うことができる。ここで、残存揮発分含有量が7%未満であるとカールを十分に抑制することができず、10%を超えるとブロッキングが生じ易くなるので好ましくない。また、イミド化率が50%を超えるとカールを十分に抑制することができない。

【0042】また、加熱温度が210℃未満であると、残存揮発分含有量が7%以上となり、250℃を超えるとイミド化率が50%以上となり好ましくない。

【0043】イミド化が終了すると、積層ポリイミド前駆体層22は、第1ポリイミド系樹脂層23a、第2ポリイミド系樹脂層23b及び第3ポリイミド系樹脂層23cの3層構造の積層ポリイミド系樹脂層23となる(図2(d))。これにより、図1に示すような本発明のフレキシブル基板が得られる。

【0044】このようにして得られた本発明のフレキシ

ブル基板は、イミド化加熱処理後においても、金属箔のパターニング後においてもカールの発生がないかもしくは僅かであり、仮に僅かにカールが発生した場合でも金属箔側が凸となるようにカールする。このため、寸法安定性（収縮率）に優れ、カールの小さなフレキシブル配線板を作ることが可能となり、その表面への部品実装も容易となる。

【0045】また、本発明のフレキシブル基板は、熱履歴に対して収縮率が安定しているので、幅及び長手方向の寸法安定性に優れている。このため、回路設計時における補正値を一定にすることができ、回路設計が容易となる。また、金属箔のパターニング作業性に優れ、微細パターニングが容易となる。

【0046】更に、本発明のフレキシブル基板は、金属箔と積層ポリイミド系樹脂層との間の接着強度が幅及び長手方向において安定しているので、カールに関するロール巻き特性が良好となる。

【0047】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明する。

【0048】参考例A1

(ポリイミドアミック酸ワニスの調製) 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(DPE、和歌山精化社製) 120 g (0.6モル) を、窒素ガス雰囲気下で溶剤N-メチル-2-ピロリドン(NMP、三菱化学社製) 約2.0 kgに溶解した。その後、その溶液に、20°Cにおいてトリメリット酸二無水物(PMDA) 218 g (1.0モル) を添加し、1時間反応させ、両末端が酸無水物のプレポリマー溶液を得た。

【0049】次いで、このプレポリマー溶液に、2, 4-トリレンジイソシアネート(TODI) 69.6 g (0.4モル) を添加し、60°Cまで徐々に昇温した。

反応初期に二酸化炭素の泡の発生が認められ、増粘し *

* た。更に、N-メチル-2-ピロリドン 2.8 kg を分添しながら2時間反応を継続させた。この結果、固形分が約8.5%で、粘度20 Pa·Sの粘稠なポリイミドアミック酸ワニスを得た(仕込みイミド化率(ジイソシアネート化合物のモル%) : 40%)。

【0050】得られたポリイミドアミック酸ワニスを銅箔の上に塗布し、80~160°Cの連続炉で溶剤を飛散させた後、雰囲気温度を230~350°Cまで昇温し、350°Cで10分間処理してイミド化した。そして銅箔を塩化第2鉄溶液でエッチング除去することにより25 μm厚の単層ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの熱線膨張係数(使用測定装置:サーマルメカニカルアナライザー(TMA/SCC150CU、SII社製(引張法: 使用荷重2.5 g~5 g))は35×10⁻⁶/Kであった。

【0051】参考例A2

(ポリイミドアミック酸ワニスの調製) PMDAに代えて3, 4, 3', 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)を使用し、且つTODIに代えて4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を使用する以外は、参考例A1と同様の操作を繰り返すことにより、粘稠なポリイミドアミック酸ワニスを得た(仕込みイミド化率(ジイソシアネート化合物のモル%) : 40%)。

【0052】得られたポリイミドアミック酸ワニスを、参考例A1と同様に処理することにより単層ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの熱線膨張係数は48×10⁻⁶/Kであった。

【0053】表3に参考例A1及びA2の結果を示す。

【0054】

【表3】

参考例	酸二無水物 (モル数)	ジアミン (モル数)	ジイソシアネート (モル数)	熱線膨張係数 [×10 ⁻⁶ /K]
A 1	PMDA (1.0)	DPE (0.6)	TODI (0.4)	30
A 2	BPDA (1.0)	DPE (0.6)	MDI (0.4)	48

【0055】参考例B1

(ポリアミドイミド樹脂ワニスの調製) トリメリット酸無水物(TMA) 192 g (1.0モル)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(DMA) 158.4 g (0.8モル)、及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 350 g をセパラブルフラスコに一括添加し、生成水を速やかに除去するために乾燥窒素ガスを流通させながら、攪拌しつつオイルバスで徐々に昇温した。1時間後にオイルバスの温度は240°Cになった。この状態で4時間反応を行った後、オイルバスの温度を120°C

にまで降下させた。

【0056】次に、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) 62.5 g (0.25モル) 及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 1100 g を反応溶液中に加え、約1時間かけて195°Cに昇温させ、この温度で4時間反応させた。これにより、固形分約20%、粘度30 Pa·S (25°C) の暗褐色のポリアミドイミド樹脂ワニスを調製した。[TMA/DMA]モル比は1.25であり、[(TMA+MDI)/DMA]モル比は1.05であった。

【0057】得られたポリアミドイミド樹脂ワニスを、参考例A1と同様に処理することにより単層ポリアミドイミド樹脂フィルムを得た。得られたポリアミドイミド樹脂フィルムの熱線膨張係数は $5.0 \times 10^{-6} / K$ であった。

【0058】参考例B2

(ポリアミドイミド樹脂ワニスの調製) DMAに代えて4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(DPE)を使用する以外は、参考例B1と同様の操作を繰り返すこと*

参考例	酸無水物	ジアミン	ジイソシアネート	モル比	熱線膨張係数	
	T(モル)	A(モル)	I(モル)	T/A	A+I/T	[$\times 10^{-6} / K$]
B1	TMA (1.0)	DMA (0.8)	MDI (0.25)	1.25	1.05	5.0
B2	TMA (1.0)	DPE (0.8)	MDI (0.25)	1.25	1.05	3.4

【0062】参考例C1

(ポリアミック酸ワニスの調製) 温度コントローラとジャケット付きの60リットルの反応釜に、パラフェニレンジアミン(PDA、三井化学社製) 0.150kg (1.6モル) と、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(DPE、和歌山精化社製) 2.58kg (14.4モル) を、窒素ガス雰囲気下で溶剤N-メチル-2-ピロリドン(NMP、三菱化学社製) 約45kgに溶解した。その後、50°Cにおいて、ピロメリット酸二無水物(PMDA、三菱瓦斯化学社製) 3.523kg (16.14モル) を徐々に加えながら、3時間反応させた。これにより、固形分約12%、粘度25Pa·s (25°C) のポリアミック酸ワニスを調製した。

【0063】得られたポリアミック酸ワニスを、参考例※

*により、粘稠なポリアミドイミド樹脂ワニスを得た。

【0059】得られたポリアミドイミド樹脂を、参考例A1と同様に処理することにより単層ポリアミドイミド樹脂フィルムを得た。得られたポリアミドイミド樹脂フィルムの熱線膨張係数は $3.4 \times 10^{-6} / K$ であった。

【0060】表4に参考例B1及びB2の結果を示す。

【0061】

【表4】

※ A1と同様に処理することにより単層ポリイミド樹脂フィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの熱線膨張係数は $3.0 \times 10^{-6} / K$ であった。

【0064】参考例C2～C6

(ポリアミック酸ワニスの調製) 表5に示す原料を使用して、参考例C1の操作を繰り返すことによりポリアミック酸ワニスを調製した。

【0065】得られたポリアミック酸ワニスを、参考例A1と同様に処理することにより単層ポリイミド樹脂フィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの熱線膨張係数を表5に示す。

【0066】

【表5】

参考例	酸無水物	ジアミン		モル比 (a)/(b)	熱線膨張係数 [$\times 10^{-6} / K$]
	T(モル)	(a)	(b)		
C1	PMDA	DPE	DABA	25/75	2.1
C2	PMDA	DPE	DABA	60/40	2.9
C3	PMDA	DPE	PDA	75/25	4.0
C4	PMDA	DPE	PDA	30/70	2.2
C5	BPDA	DPE	PDA	80/20	4.6
C6	BPDA	DPE	PDA	20/80	2.3

【0067】実施例1～7及び比較例1～3

(フレキシブル基板の作製) 実施例及び比較例において使用した金属箔を表6に示す。また、使用した金属箔單体に、後述するイミド化処理を施し、その熱線膨張係数★

★を測定した。その結果を表6に示す。

【0068】

【表6】

金属箔	イミド化処理条件経過後の熱線膨張係数
Cu箔 (18 μm厚電解銅箔; CF-T9-LP、福田金属社製)	$19.0 \times 10^{-6} / K$
SUS箔 (25 μm厚ステンレス箔; SUS304、新日本製鉄社製)	$17.5 \times 10^{-6} / K$
Al箔 (25 μm厚アルミニウム箔; 日本製箔社製)	$24.0 \times 10^{-6} / K$

【0069】表6の金属箔(540mm幅)上に、表7に示す第1ポリイミド系樹脂層用ワニス(ポリイミドアミック酸ワニス、ポリアミドイミド樹脂ワニス又はポリアミック酸ワニス)を所定の乾燥膜厚となるように塗布し、フローティング炉を使用して温度80°C~170°Cで乾燥して、第1ポリイミド系樹脂前駆体膜を形成した。

【0070】なお、実施例1の場合の第1ポリイミド系樹脂前駆体膜の残存揮発分含有量は25%であった。

【0071】この第1ポリイミド系樹脂前駆体膜上に、表7に示す第2ポリイミド系樹脂層用ワニス(ポリイミドアミック酸ワニス、ポリアミドイミド樹脂ワニス又はポリアミック酸ワニス)を所定の乾燥膜厚となるように塗布し、フローティング炉を使用して温度80°C~170°Cで乾燥して、第2ポリイミド系樹脂前駆体膜を形成した。

【0072】なお、実施例1の場合の第1ポリイミド系樹脂前駆体膜と第2ポリイミド系樹脂前駆体膜とを合わせた積層膜の残存揮発分含有量は40%であった。

【0073】更に、この第2ポリイミド系樹脂前駆体膜上に、表7の第3ポリイミド系樹脂層用ワニス(ポリイミドアミック酸ワニス、ポリアミドイミド樹脂ワニス又はポリアミック酸ワニス)を所定の乾燥膜厚となるよう塗布し、乾燥して、第3ポリイミド系樹脂前駆体膜を*

*形成した。

【0074】なお、実施例1の場合の第1ポリイミド系樹脂前駆体膜と第2ポリイミド系樹脂前駆体膜と第3ポリイミド系樹脂前駆体膜とを合わせた積層膜の残存揮発分含有量は38%であった。

【0075】次に、上述した操作により得られた、金属箔上に積層ポリイミド前駆体膜が設けられた積層体を、230°Cの連続炉中で加熱処理した。このときの残存揮発分含有量は7.9%であり、赤外線スペクトル分析によるイミド化率は20%であった。続いて、更にイミド化処理するために、直徑250mmのステンレス管に銅箔が内側になるように、加熱処理した積層体100mを巻き込み、窒素ガス雰囲気(酸素濃度0.1%以下)のバッヂオーブン中に投入し、1時間かけて350°Cまで昇温し、350°Cで15分間保持した。その後、窒素ガス雰囲気下で200°Cまで降温し、大気中で冷却した。こうして片面金属箔張フレキシブル基板を得た。

【0076】なお、実施例1~7のフレキシブル基板の積層ポリイミド系樹脂層においては、 $k_1 > k_3 > k_2$ の関係が成立していた。一方、比較例1の場合は、 $k_1 > k_3 > k_2$ の関係、比較例2及び3の場合には、 $k_3 > k_1 > k_2$ という関係であった。

【0077】

【表7】

実施 例		積層ポリイミド系樹脂層								
		第1層			第2層			第3層		
		V	k_1	t_1	V	k_2	t_2	V	k_3	t_3
1	Cu	A1	30	3	C1	21	22	C2	29	2
2	Cu	A2	48	3	C1	21	25	C5	46	2
3	Cu	B1	50	3	C1	21	22	C5	46	3
4	Cu	B2	34	3	C1	21	18	A1	30	2
5	Al	A2	48	2	C6	23	25	C5	46	2
6	Al	A2	48	2	C2	29	25	C5	46	2
7	SUS	A1	30	3	C1	21	22	C2	29	2
比較例										
1	Cu	A1	30	3	C1	21	22	C2	29	4
2	Cu	C4	22	3	C1	21	22	C2	29	3
3	Cu	A1	30	3	C1	21	22	C3	40	2

表7注

V: ワニス種類(参考例の記号)

k_1, k_2, k_3 : 热線膨胀係数 [$\times 10^{-6} / K$]

t_1, t_2, t_3 : 層厚さ [μm]

t_1/t_3 : 層厚比

【0078】(評価) 各実施例及び各比較例のフレキシブル基板について、カール性、寸法安定性、接着強度を以下に説明するように調べた。また、フレキシブル基板

の金属箔をエッチングにより取り除いて積層ポリイミド系樹脂フィルムを得、そのフィルムの热線膨胀係数を調べた。

【0079】以上の調査の結果を表8～表10に示す。

【0080】カール性

フレキシブル基板を10cm四方の大きさに切り出し、表面が平滑な定盤上に金属箔（金属箔パターン）が上になるように、常温及び260℃の雰囲気温度で載置し、カールの程度（曲率半径）を調べた。また、フレキシブル基板の金属箔をエッティングにより取り除いて積層ポリイミド系樹脂フィルムを作製し、そのフィルムの熱線膨張係数を同様に調べた。結果を表8に示す。

【0081】なお、実施例1～7のフレキシブル基板並びに積層ポリイミド系樹脂フィルムのカール性は、フレキシブル基板では、曲率半径の測定結果は∞（フラット）であり極僅かの端部のカールの向きは金属側に凸となり、また、積層ポリイミド系樹脂フィルムは、カールせず曲率半径は∞であった。

【0082】一方、比較例1では、積層ポリイミド系樹脂フィルムのカールは小であったが、フレキシブル基板のカールは大でその向きは金属側に凹であった。また、比較例2及び比較例3では、フレキシブル基板のカールは金属側に凸で使用できないカールであった。積層ポリイミド系樹脂フィルムは第3層を内側にしたカールが大きかった。

【0083】寸法安定性（収縮率）

フレキシブル基板の寸法安定性をJIS C 6471に準じた方法に従って測定した。即ち、フレキシブル基板に210mm四方の大きさの標点を設け、MD（流れ）方向の標点間距離（L₀₁，L₀₂）を測定した。その後、フレキシブル基板の金属箔をエッティングにより除去*

*し、残った積層ポリイミド系樹脂フィルムを乾燥し、標点間の距離（L₁₁，L₁₂）を再度測定した。また、標点が設けられたフレキシブル基板を、エッティング処理することなく280℃（10分間）に加熱し、放冷した後、標点間の距離（L₂₁，L₂₂）を測定した。結果を表9に示す。

【0084】評価方法

$$\text{エッティング処理後の寸法安定性(収縮率: \%)} = \{(L_{11} - L_{01})/L_{01} + (L_{12} - L_{02})/L_{02}\} \times 1/2 \times 100$$

$$\text{エッティング処理後の寸法安定性(収縮率: \%)} = \{(L_{21} - L_{01})/L_{01} + (L_{22} - L_{02})/L_{02}\} \times 1/2 \times 100$$

【0085】接着強度

ロール巻き（直径約200mmのロール）に巻かれたフレキシブル基板の金属箔に対する接着強度（巻き外部、中間部、巻き芯部）をJIS C 6471に準じた方法に従って測定した。即ち、フレキシブル基板を1.59mmの幅にパーティングし、90度の方向に引き剥がし、引き剥がしに要した力（kgf/cm）を測定した。結果を表10に示す。

【0086】なお、接着強度が強く、引き剥がせずにフレキシブル基板がちぎれた場合を、表10において「材破」と記載した。また、全く接着していない場合を「はがれ」と記載した。

【0087】

【表8】

実施例	カール性（曲率半径[m m]）				
	フレキシブル基板		積層ポリイミド系樹脂フィルム		熱線膨張係数 [×10 ⁻⁶ /K]
	常温	260℃	常温	260℃	
1.	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	24.0
2.	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	25.0
3.	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	25.8
4.	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	25.0
5.	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	26.5
6.	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	27.5
7.	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	∞（フラット）	24.5
比較例					
1	50mm（カール大）	<10mm（カール大）	500mm（カール小）	500mm（カール小）	24.5
2	50mm（カール大）	<10mm（カール大）	70mm（カール大）	<10mm（カール大）	23.5
3	<10mm（カール大）	<10mm（カール大）	<10mm（カール大）	<10mm（カール大）	27.5

【0088】

※※【表9】

実施例	フレキシブル基板の寸法安定性	
	エッティング処理後	280℃/10min
1	0.005	-0.045
2	0.008	-0.072

3	0.007	-0.070
4	0.0045	-0.030
5	0.008	-0.066
6	0.009	-0.085
7	0.005	-0.030

比較例

1	0.007	-0.060
2	カール大で測定不可	カール大で測定不可
3	カール大で測定不可	カール大で測定不可

【0089】

【表10】

実施例	接着強度[kgf/cm]		
	巻外部	中間部	巻芯部
1	材破	材破	材破
2	材破	材破	材破
3	材破	材破	材破
4	材破	材破	材破
5	材破	材破	材破
6	材破	材破	材破
7	材破	材破	材破
<u>比較例</u>			
1	はがれ	はがれ	はがれ
2	0.75	はがれ	0.50
3	0.75	0.80	0.60

【0090】表8～表10の結果からわかるように、本発明のフレキシブル基板は、イミド化加熱処理後においても、金属箔のパターニング後においてもカールの発生がないかもしくは僅かであった。僅かにカールが発生した場合でも金属箔側が凸となるようにカールした。また、フレキシブル基板及び積層ポリイミド系樹脂フィルム自体の寸法安定性も優れていた。更に、接着強度にも*

* 優れていた。

【0091】それに対し、比較例1～3のフレキシブル基板は、カールの発生が著しいものであった。また、フレキシブル基板及び積層ポリイミド系樹脂フィルム自体の寸法安定性及び接着強度は、実施例のフレキシブル基板に比べ劣っていた。

【0092】

【発明の効果】本発明のフレキシブル基板によれば、イミド化加熱処理後においても、金属箔のパターニング後においてもカールの発生がないかもしくは僅かであり、仮に僅かにカールが発生した場合でも金属箔側が凸となるようにカールする。このため、寸法安定性（収縮率）に優れ、カールの小さなフレキシブル配線板を作ることが可能となり、その表面への部品実装も容易となる。

【図面の簡単な説明】

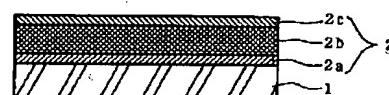
【図1】本発明のフレキシブル基板の断面図である。

【図2】本発明のフレキシブル基板の製造工程説明図である。

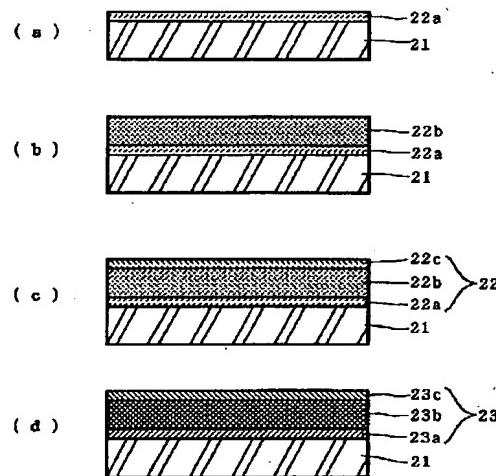
【符号の説明】

1 金属箔、2 積層ポリイミド系樹脂層、2a 第1ポリイミド系樹脂層、2b 第2ポリイミド系樹脂層、2c 第3ポリイミド系樹脂層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AB04 AB10 AB17 AB33A
AK49B AK49C AK49D BA04
BA07 BA10A BA10D BA13
GB43 JA02 JA02A JA02B
JA02C JA02D JL01 JL04
YY00 YY00B YY00C YY00D
5E338 AA12 AA16 BB63 CC01 EE21